

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 août 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/071140 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C23C 22/68, C25D 11/34, C23C 2/26, B21D 22/20

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003208

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2004 (14.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0315381 24 décembre 2003 (24.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **USI-NOR** [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7, 11/13, Cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BELLO, Alain** [FR/FR]; 7, rue du Lion, F-57330 Hettange-Grande (FR). **JACQUESON, Eric** [FR/FR]; 8, rue des Loges, F-57000 Metz (FR). **ARNOUX, Claude** [FR/FR]; 2, rue de Bourgogne, F-57190 Florange (FR). **PETIT-JEAN, Jacques** [FR/FR]; 7, impasse du Rhône, F-57110 Thionville (FR).

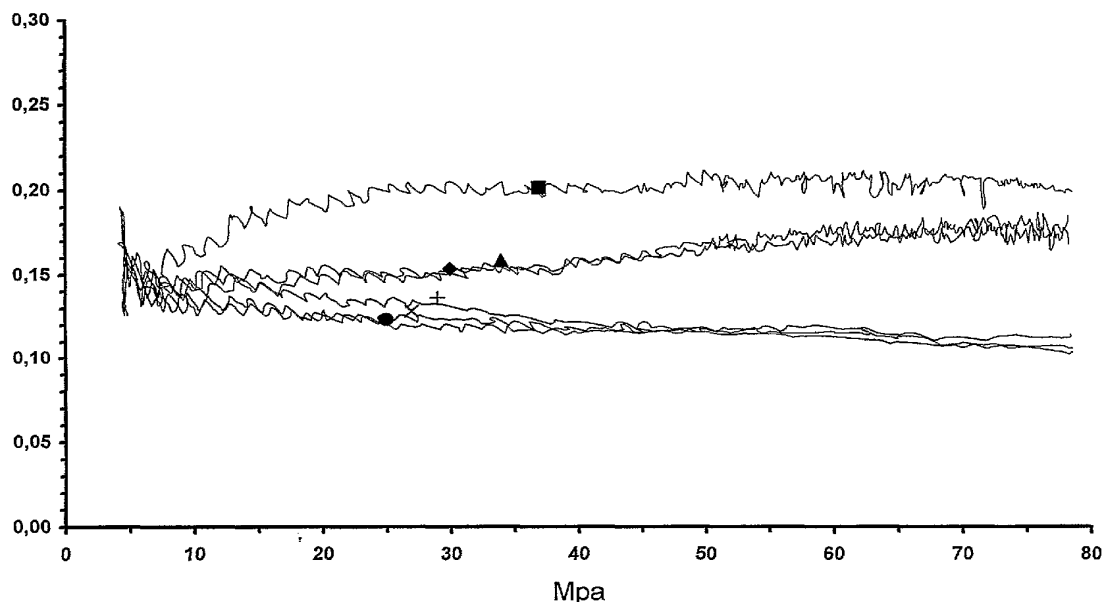
(74) Mandataire : **PLAISANT, Sophie**; Usinor DIR-PI, Immeuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HYDROXYSULFATE SURFACE TREATMENT

(54) Titre : TRAITEMENT DE SURFACE PAR HYDROXYSULFATE



(57) Abstract: The aim of the invention is the use of an sulphate ions-containing solution for treating the surface of a galvanised steel sheet in order to reduce a coating degradation during the chapping thereof and to improve the temporary protecting said sheet against corrosion. A method for lubricating said coated sheet is also disclosed.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet l'utilisation d'une solution de traitement contenant des ions sulfates, pour traiter la surface d'une tôle d'acier galvanisée en vue de réduire la dégradation du revêtement lors de la mise en forme de ladite tôle, et en vue d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de ladite tôle. Elle concerne également un procédé de lubrification d'une telle tôle revêtue.

WO 2005/071140 A1



GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Traitement de surface par hydroxysulfate

La présente invention concerne l'utilisation d'une solution de traitement pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages. Elle concerne également un procédé de lubrification d'une telle tôle revêtue.

Les tôles d'acier revêtues de zinc ou de ses alliages sont couramment utilisées dans le domaine automobile et de l'industrie en général, car elles présentent une excellente résistance à la corrosion. Cependant, ces tôles d'acier zinguées présentent un certain nombre de difficultés lorsque qu'on les met en forme, par exemple par emboutissage, pour fabriquer des pièces.

Habituellement afin de conférer aux tôles d'aciers zinguées de meilleures propriétés tribologiques, on applique sur leur surface un film d'huile de lubrification qui facilite la mise en forme.

Cependant, malgré l'application d'un film d'huile de lubrification adapté, les frottements très importants exercés par les outils de mise en forme sur la surface de la tôle provoquent, à la surface de la tôle, de la poudre ou des particules à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement. L'accumulation et/ou l'agglomération de ces particules ou de cette poudre dans les outils de mise en forme peuvent provoquer l'endommagement des pièces formées, par formation de picots et/ou de strictions.

En outre, en raison du coefficient de frottement élevé qui caractérise le glissement d'une surface zinguée en contact avec la surface d'un outil de mise en forme, la tôle risque de se rompre en cas de glissement insuffisant de la tôle dans l'emprise de l'outil de mise en forme. Ces ruptures peuvent apparaître, même en appliquant à la surface de la tôle un film d'huile avec un grammage suffisant, soit supérieur à 1 g/m^2 , car il n'est pas possible de conserver à la surface de la tôle une répartition homogène du film d'huile. Ceci est du au phénomène de démouillage qui correspond à la présence de zones présentant un déficit d'huile.

Cependant, le fait de déposer à la surface de la tôle un film d'huile relativement épais pose des problèmes de pollution des ateliers et des outils d'emboutissage, et impose l'utilisation de quantités importantes de produits

dégraissants pour nettoyer la tôle ainsi que des moyens importants pour traiter les effluents issus du nettoyage.

Par ailleurs, les déficits d'huile dans certaines zones du film d'huile dus au phénomène de démouillage, sont également responsables d'une moindre protection temporaire contre la corrosion de la tôle d'acier lors de son
5 stockage.

La présente invention a donc pour but de proposer une solution de traitement qui, appliquée à la surface d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc ou de ses alliages, permette de réduire la
10 dégradation de la surface zinguée de cette tôle lors de sa mise en forme, de réduire la quantité d'huile de lubrification à déposer sur la tôle avant sa mise en forme, et d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de la tôle.

A cet effet, l'invention a pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates SO_4^{2-} à une concentration supérieure
15 ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue de réduire la formation de poudre ou de particules métalliques à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement lors de la mise en forme de ladite tôle.

On entend par revêtement métallique à base d'alliage de zinc, un
20 revêtement de zinc comprenant un ou plusieurs éléments d'alliage, comme par exemple et à titre non limitatif, le fer, l'aluminium, le silicium, le magnésium, et le nickel.

Selon l'invention, on préfère l'utilisation d'une tôle d'acier revêtue d'un
25 revêtement de zinc quasiment pur.

Lorsque l'on traite la surface d'une tôle d'acier revêtue par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, au moyen d'une solution de traitement aqueuse conforme à l'invention, il se forme à la surface de la tôle une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc à la fois
30 suffisamment épaisse et adhérente. En revanche, on ne parvient pas à former une telle couche lorsque la concentration en SO_4^{2-} est inférieure à 0,01 mol/l, mais on constate aussi qu'une concentration trop élevée n'améliore pas sensiblement la vitesse de dépôt et peut même la diminuer légèrement.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, la solution de traitement s'applique de manière classique, par exemple au trempé, par aspersion ou par enduction, aussi bien sur des tôles électrozinguées que sur des tôles galvanisées au trempé.

5 Dans un mode de réalisation préféré, la solution aqueuse de traitement contient en outre des ions Zn^{2+} à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, lesquels permettent d'obtenir un dépôt plus homogène.

On prépare par exemple la solution de traitement par dissolution de sulfate de zinc dans de l'eau pure ; on utilise par exemple du sulfate de zinc
10 heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) ; la concentration en ions Zn^{2+} est alors égale à celle des anions SO_4^{2-} .

Le pH de la solution de traitement correspond de préférence au pH naturel de la solution, sans addition de base ni d'acide ; la valeur de ce pH est généralement comprise entre 5 et 7.

15 Pour réduire au maximum, la formation de poudre ou de particules de zinc ou de ses alliages issus de la dégradation du revêtement de la tôle lors de sa mise en forme, on applique la solution de traitement à la surface de la tôle dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentration en ions SO_4^{2-} et en ions Zn^{2+} ajustés pour former
20 une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m². En effet, lorsque la quantité en soufre est inférieure à 0,5 mg/m², l'amélioration de la dégradation du revêtement est moins sensible.

Ainsi, le temps de contact de la solution de traitement avec la surface
25 zinguée est compris entre 2 secondes et 2 minutes, et la température de la solution de traitement est comprise entre 20 et 60°C.

De préférence, la solution de traitement utilisée contient entre 20 et 160 g/l de sulfate de zinc heptahydraté, correspondant à une concentration en ions Zn^{2+} et une concentration en ions SO_4^{2-} comprises entre 0,07 et 0,55
30 mol/l. En effet, il a été constaté que, dans ce domaine de concentrations, la vitesse de dépôt était peu influencée par la valeur de la concentration.

Avantageusement, la solution de traitement est appliquée dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, et de

concentrations en ions SO_4^{2-} et en ions Zn^{2+} ajustées pour former une couche à base d'hydroxysulfate et de sulfate présentant une quantité de soufre comprise entre 3,7 et 27 mg/m².

5 Selon une variante de l'invention, la solution de traitement contient un agent oxydant du zinc, comme l'eau oxygénée. Cet agent oxydant peut avoir un effet accélérateur d'hydroxysulfatation et de sulfatation très marqué à faible concentration. On a constaté que l'addition de seulement 0,03%, soit $8 \cdot 10^{-3}$ mol/litre d'eau oxygénée, ou de $2 \cdot 10^{-4}$ mole/litre de permanganate de
10 potassium dans la solution permettait de doubler (approximativement) la vitesse de dépôt. On a constaté, au contraire, que des concentrations 100 fois supérieures ne permettaient plus d'obtenir cette amélioration de la vitesse de dépôt.

 Après application de la solution de traitement et avant séchage, la
15 couche déposée sur la tôle est adhérente; Le séchage est ajusté pour éliminer l'eau liquide résiduelle du dépôt.

 Entre l'étape d'application et l'étape de séchage, on rince de préférence la tôle de manière à éliminer la partie soluble du dépôt obtenu ; l'absence de rinçage et l'obtention d'un dépôt partiellement solubilisable à l'eau qui en
20 résulte ne sont pas très préjudiciables à la réduction de la dégradation du revêtement zingué lors de la mise en forme de la tôle, du moment que le dépôt obtenu comprend bien une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc insoluble à l'eau au contact de la tôle.

25 Selon un second mode de réalisation de l'invention, la solution aqueuse de traitement comprenant une concentration en ions SO_4^{2-} supérieure ou égale à 0,01 mol/l est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.

 Si le pH de la solution est inférieur à 12, on ne forme pas
30 d'hydroxysulfates adhérents sur la surface à traiter. Si le pH de la solution est supérieur ou égal à 13, l'hydroxysulfate se re-dissout et/ou se décompose en hydroxydes de zinc.

Lorsqu'on utilise du sulfate de sodium dans la solution de traitement, si la concentration en sulfate de sodium est inférieure à 1,4 g/l dans la solution, on observe peu de formation d'hydroxysulfates sur la surface ; de façon plus générale, il importe donc que la concentration en ions SO_4^{2-} soit supérieure ou égale à 0,01 moles par litre, et de préférence supérieure ou égale à 0,07 mol/l.

En outre, la concentration en ions sulfates est préférentiellement inférieure ou égale à 1 mole/litre ; dans le cas de l'utilisation de sulfate de sodium, à des concentrations supérieures à 142 g/l (équivalent à 1 mole SO_4^{2-} /litre), par exemple 180 g/l, on observe une diminution du rendement de formation de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc.

On a constaté que la réduction de la dégradation du revêtement zingué de la tôle lors de sa mise en forme n'était obtenue que si l'épaisseur de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc déposée correspondait à plus de 0,5 mg/m² en équivalent soufre, de préférence au moins 3,5 mg/m² en équivalent soufre.

On a constaté à l'inverse que la réduction de la dégradation du revêtement zingué diminuait si la quantité de soufre dans la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc déposée dépassait largement 30 mg/m², du fait, semble-t-il, de la dégradation de l'adhérence de cette couche.

Ainsi, pour obtenir une réduction de la détérioration du revêtement zingué significative, il convient que la quantité totale d'hydroxysulfates et de sulfates déposée soit supérieure ou égale à 0,5 mg/m² et inférieure ou égale à 30 mg/m² en équivalent soufre, de préférence comprise entre 3,5 et 27 mg/m² en équivalent soufre.

Le zinc nécessaire à la formation du dépôt à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc provient de la dissolution anodique du zinc sous l'effet de la polarisation de la surface zinguée.

Il convient donc que la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, soit ajustée de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont le quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m².

Ainsi, de préférence, la densité de charge appliquée est de préférence comprise entre 10 et 100 C/dm² de surface à traiter.

Si la densité de charge dépasse 100 C/dm², on constate que la quantité de soufre déposée sur la surface n'augmente plus et même diminue.

5 Grâce à la polarisation anodique de la surface zinguée à traiter, on assiste à une dissolution rapide du zinc à proximité immédiate de la surface zinguée, ce qui favorise la précipitation de sels de zinc sur cette surface.

Ainsi, pour réaliser ce traitement de manière aussi productive que possible avec un rendement faradique satisfaisant, il convient d'effectuer le
10 dépôt de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc sous une densité de courant de polarisation élevée, notamment supérieure à 20 A/dm² et, par exemple de 200 A/dm².

Pour une densité de courant inférieure ou égale à 20 A/dm², le rendement de dépôt est très faible et la quantité en soufre dans la couche
15 déposée ne permet pas d'obtenir une réduction significative de la dégradation du revêtement de zinc de la tôle lors de sa mise en forme.

Comme contre-électrode, on peut utiliser une cathode en titane.

La température de la solution de traitement est généralement comprise entre 20°C et 60°C. De préférence, on procède à une température supérieure
20 ou égale à 40°C, de manière à augmenter la conductivité de la solution et à diminuer les pertes ohmiques.

La vitesse de circulation de la solution à la surface de la tôle n'a pas, ici, d'incidence déterminante sur le traitement selon l'invention.

Après formation de la couche à base d'hydroxysulfate et de sulfate sur la
25 surface, on rince abondamment la surface traitée à l'eau déminéralisée. Cette étape de rinçage est importante pour éliminer les réactifs alcalins à la surface du dépôt, qui causeraient des problèmes de corrosion.

L'invention a également pour objet un procédé de lubrification d'une tôle
30 d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :

- on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été

obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement selon l'invention, puis

- on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur à 1 g/m^2 .

5 On applique le film d'huile lubrifiante avec un grammage de préférence inférieur à $0,9 \text{ g/m}^2$, et plus préférentiellement compris entre $0,2$ et $0,5 \text{ g/m}^2$, car ces grammages sont suffisants pour obtenir une excellente protection temporaire contre la corrosion et éviter tout risque de pollution des ateliers et des outils de mise en forme.

10 Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement comprenant des ions sulfates à une concentration supérieure ou égale à $0,01 \text{ mol/l}$, pour améliorer la protection temporaire contre la corrosion d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc ou de ses alliages.

15 L'application de cette solution aqueuse de traitement sur la tôle d'acier est réalisée selon les modes de réalisation décrits dans les paragraphes concernant l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates pour traiter une tôle d'acier zinguée en vue de réduire la dégradation du revêtement de zinc lors de sa mise en forme. A cet effet, on se
20 reportera aux paragraphes y relatifs.

Comme on le verra dans les exemples illustrant l'invention, les inventeurs ont montré que la protection temporaire contre la corrosion d'une tôle d'acier zinguée d'abord traitée par une solution de traitement conforme à l'invention, puis revêtue d'un film d'huile était très supérieure, à celle d'une tôle
25 d'acier zinguée non préalablement traitée.

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1, en référence à l'exemple 2, illustre les résultats des tests
30 de frottement effectués sur différentes éprouvettes de tôle traitées selon l'invention ou non traitées,

- la figure 2, en référence à l'exemple 3, illustre les résultats des tests de corrosion en humidotherme effectués sur différentes éprouvettes de tôle traitées selon l'invention ou non traitées.

5 1. Réduction de la formation de poudre ou de particules de revêtement lors de l'emboutissage d'une tôle zinguée

On découpe des éprouvettes dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud
10 dans un bain de zinc.

On a préparé une solution aqueuse de traitement conforme à l'invention, préparée avec 125 g/l sulfate de zinc heptahydraté $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

On a ensuite appliqué cette solution de traitement sur une partie des éprouvettes par aspersion de la solution de traitement, à une température de
15 40°C. Après un temps de contact de la solution avec la tôle de 3 à 4 s, la tôle traitée est essorée puis séchée.

Puis on a appliqué sur la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc formée à la surface des éprouvettes de tôle d'acier zingué, un film d'huile de lubrification pouvant être soit l'huile QUAKER 6130 (de la
20 société Quaker), soit l'huile FUCHS 4107S (de la société Fuchs), avec un grammage de 1,5 g/m².

Une autre partie des éprouvettes n'ayant pas été traitée préalablement avec la solution de traitement conforme à l'invention, a été huilée soit avec l'huile QUAKER 6130, soit avec l'huile FUCHS 4107S également avec un
25 grammage de 1,5 g/m².

Les deux séries d'éprouvettes ont ensuite subi un test de déformation contrôlé au moyen d'une presse comprenant un poinçon, une matrice et un serre-flan, recréant en laboratoire les contraintes subies par la tôle lors de l'opération d'emboutissage, notamment dans les rayons de matrice et/ou dans
30 les joncs de retenue qui équipent les outils d'emboutissage. Différentes forces de serrage du serre-flan ont été appliquées sur les éprouvettes testées.

Chacune des éprouvettes des deux séries a été pesée avant l'opération d'huilage, puis en fin de test après déshuilage, au moyen d'une balance

précise à 0,0001 gramme. La différence de masse mesurée a été ramenée à une perte de masse au mètre carré, en prenant en compte la surface affectée par le frottement lors de la simulation de l'emboutissage de l'éprouvette, identique pour chacune des éprouvettes.

- 5 Par ailleurs, après avoir mis en forme une éprouvette et avant de mettre en forme l'éprouvette suivante, la presse a été essuyée de manière à identifier la poudre ou les particules de revêtement de zinc perdues par l'éprouvette dans la presse.

- 10 Les résultats de perte de masse des éprouvettes après emboutissage, ainsi que l'identification de la poudre et/ou des particules de zinc issues du revêtement sont regroupés dans le tableau 1. L'identification des particules et/ou de la poudre est cotée de la manière suivante selon une échelle allant de 1 à 4, avec :

- 15 cotation 1 : très peu de particules ou de poudre,
cotation 2 : peu de particules ou de poudre,
cotation 3 : beaucoup de particules ou de poudre, et
cotation 4 : niveau très élevé de particules ou de poudre.

Tableau 1 : résultats des essais

	Quantité de l'huile (1,5 g/m ² /face)	Forces de serrage (daN)	Perte de masse (g/m ²)	Identification sur outils	
				poudre	particules
Tôle d'acier revêtue d'un film d'huile lubrifiante	huile QUAKER	400	0,63 ± 0,04	3	3
	huile FUCHS	400	0,55 ± 0,04	3	3
Tôle d'acier revêtue d'une couche d'hydroxy-sulfate, et d'un film d'huile lubrifiante	huile QUAKER	400	0,12 ± 0,1	2	1
		750	0,22 ± 0,1	3	1 à 2
	huile FUCHS	750	0,20 ± 0,1	3	1

- 20 Les pertes de masse mesurées ainsi que les quantités de poudre et particules observées lors de l'essuyage des outils montrent que la perte de matière du revêtement de zinc, due au passage de la tôle d'acier zinguée sur le poinçon, est significativement diminuée lorsque la tôle a été traitée avec la solution de traitement conforme à l'invention préalablement à son huilage.

2. Diminution de l'effet du démouillage, effet sur le comportement tribologique – Test de frottement

On découpe des éprouvettes de 1 cm^2 dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur
5 chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

On traite une partie de ces éprouvettes avec une solution de traitement conforme à l'invention, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc
10 et de sulfate de zinc. Puis on applique sur cette couche un film d'huile de lubrification (huile QUAKER 6130) avec des quantités comprises entre 0,25 et $2,5\text{ g/m}^2$.

Une autre partie des éprouvettes a été huilée de la même façon que précédemment, mais n'a pas été traitée au préalable par la solution de
15 traitement conforme à l'invention.

Puis on procède à la caractérisation en frottement de chacune des éprouvettes en utilisant un appareil de test de tribologie, de la manière suivante :

L'appareil de test est un tribomètre plan-plan connu en lui-même. Les
20 éprouvettes à tester sont serrées selon une force de serrage F_s entre deux plaquettes en acier rapide offrant une surface d'appui (ou de glissement) sur les éprouvettes. On mesure le coefficient de frottement N , tout en déplaçant l'éprouvette par rapport aux plaquettes sur une course D totale de 180 mm et à la vitesse de $10\text{ mm}/F_s$ en augmentant progressivement la force de serrage
25 F_s .

On peut alors tracer une courbe d'évolution du coefficient de friction en fonction de la force de serrage F_s , avec un grammage d'huile de lubrification donné (voir figure 1).

Les différentes courbes sont repérées par les symboles suivants :

- 30 + : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de $0,25\text{ g/m}^2/\text{face}$
× : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de $1,0\text{ g/m}^2/\text{face}$

- : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 2,5 g/m²/face
- : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m²/face
- ▲ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m²/face
- 5 ♦ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 2,5 g/m²/face

Sur le tableau 2, on a fait figurer, pour chacune des éprouvettes testées, une valeur moyenne du coefficient de frottement pour une force de serrage F_s donnée.

Tableau 2

Force de serrage (MPa)	Coefficient de friction					
	Grammage d'huile de la tôle traitée selon l'invention			Grammage d'huile de la tôle non traitée		
	0,25 (g/m ²)	1,0 (g/m ²)	2,5 (g/m ²)	0,25 (g/m ²)	1,0 (g/m ²)	2,5 (g/m ²)
30	0,13	0,12	0,12	0,20	0,15	0,15
50	0,11	0,11	0,11	0,20	0,17	0,17

10

Les résultats obtenus montrent qu'une diminution du grammage d'huile entraîne une augmentation importante du coefficient de frottement en absence d'application de la solution de traitement conforme à l'invention préalablement à l'application du film d'huile.

- 15 En revanche lorsque la solution de traitement conforme à l'invention a été appliquée sur la tôle zinguée préalablement à l'application du film d'huile de lubrification, les coefficients de frottement obtenus sont très faibles, même avec des grammages d'huile inférieurs à 0,5 g/m².

20 **3. Diminution de l'effet du démouillage, effet sur la protection temporaire contre la corrosion**

- On découpe des éprouvettes dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud
- 25 dans un bain de zinc.

On traite une partie de ces éprouvettes avec une solution de traitement conforme à l'invention, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc. Puis on applique sur cette couche un film d'huile de lubrification (huile QUAKER 6130) avec des grammages compris entre 0,25 et 1,0 g/m².

Une autre partie des éprouvettes a été huilée de la même façon que précédemment, mais n'a pas été traitée au préalable par la solution de traitement conforme à l'invention.

Les huiles de lubrification appliquées sur les tôles d'acier revêtues d'une couche métallique à base de zinc garantissent une protection contre la corrosion pendant le laps de temps compris entre la fabrication des tôles et leur mise en oeuvre par exemple par emboutissage.

La conformité du produit livré sur ce point est vérifiée au travers des résultats d'un test de corrosion humidotherme accéléré.

A cet effet les éprouvettes à tester sont placées dans une enceinte climatique correspondant à la norme DIN 50017, ce qui simule les conditions de corrosion d'une spire extérieure de bobine de tôle ou d'une tôle découpée en feuille pendant le stockage.

Le détail du cycle (un cycle = 24 heures) en humidotherme est décrit ci-dessous :

- 8 h à 40°C et 95-100% de RH (humidité relative)
- 16 h à 20°C et 75% de RH.

Les éprouvettes sont suspendues individuellement verticalement.

Le résultat du test, figurant dans le tableau 3, s'obtient en relevant le nombre de cycles successifs avant qu'apparaissent les traces de corrosion sur l'éprouvette.

On peut alors tracer une courbe d'évolution du pourcentage de rouille blanche en fonction du nombre de cycles pour chacune des éprouvettes testées (cf figure 2).

Les différentes courbes sont repérées par les symboles suivants :

+ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m²/face

5 * : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,5 g/m²/face

▲ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m²/face

◆ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m²/face

■ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,5 g/m²/face

10 ● : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m²/face

Tableau 3

Nombre de cycles	% de rouille					
	Grammage d'huile de la tôle traitée selon l'invention			Grammage d'huile de la tôle non traitée		
	0,25 (g/m ²)	0,5 (g/m ²)	1,0 (g/m ²)	0,25 (g/m ²)	0,5 (g/m ²)	1,0 (g/m ²)
0,5	5 %	0 %	0 %	60 %	20 %	0 %
1,5			0 %	85 %		2 %
2,5		2 %	0 %			2 %
3,5	20 %	2 %	0 %			2 %
4,5	30 %		0 %		40 %	2 %
5,5	55 %		0 %		50 %	2 %
8,5		12 %	0 %		65 %	2 %

15 Il a été constaté qu'il était possible d'améliorer de façon très significative la protection temporaire contre la corrosion des tôles d'acier zinguées sur laquelle une solution de traitement conforme à l'invention a été appliquée avant l'application du film d'huile de lubrification, et cela même lorsque le grammage d'huile est inférieur à 1 g/m².

REVENDEICATIONS

- 5 1. Utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates SO_4^{2-} à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue de réduire la formation de poudre ou de particules métalliques à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement lors de la
10 mise en forme de ladite tôle.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution aqueuse de traitement contient en outre des ions zinc Zn^{2+} à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l,
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la solution
15 de traitement est appliquée à la surface de la tôle dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentration en ions SO_4^{2-} et en ions Zn^{2+} ajustés pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m².
- 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la concentration en ions Zn^{2+} et la concentration en ions SO_4^{2-} sont comprises entre 0,07 et 0,55 mol/l.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le pH de la solution de traitement est compris entre 5 et 7.
- 25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la solution de traitement est appliquée dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentrations en ions SO_4^{2-} et en ions Zn^{2+} ajustées pour former une couche d'hydroxysulfate et de sulfate présentant une quantité en soufre
30 comprise entre 3,7 et 27 mg/m².
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est

séchée, après avoir été éventuellement rincée pour éliminer la partie soluble de la couche d'hydroxysulfate et de sulfate.

8. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution de traitement est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.
9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m².
10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9, dans laquelle la concentration en ion SO₄²⁻ est supérieure à 0,07 mol/l.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle, dans laquelle la densité de charges électriques est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est comprise entre 3,7 et 27 mg/m².
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la densité de courant de polarisation appliquée pendant le traitement est supérieure à 20 A/dm².
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est rincée.
14. Procédé de lubrification d'une tôle d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :
 - on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis
 - on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur à 1 g/m².
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le grammage du film d'huile est inférieur à 0,9 g/m².

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le grammage du film d'huile est compris entre 0,2 et 0,5 g /m².

17. Utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates SO_4^{2-} à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour
5 traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de ladite tôle.

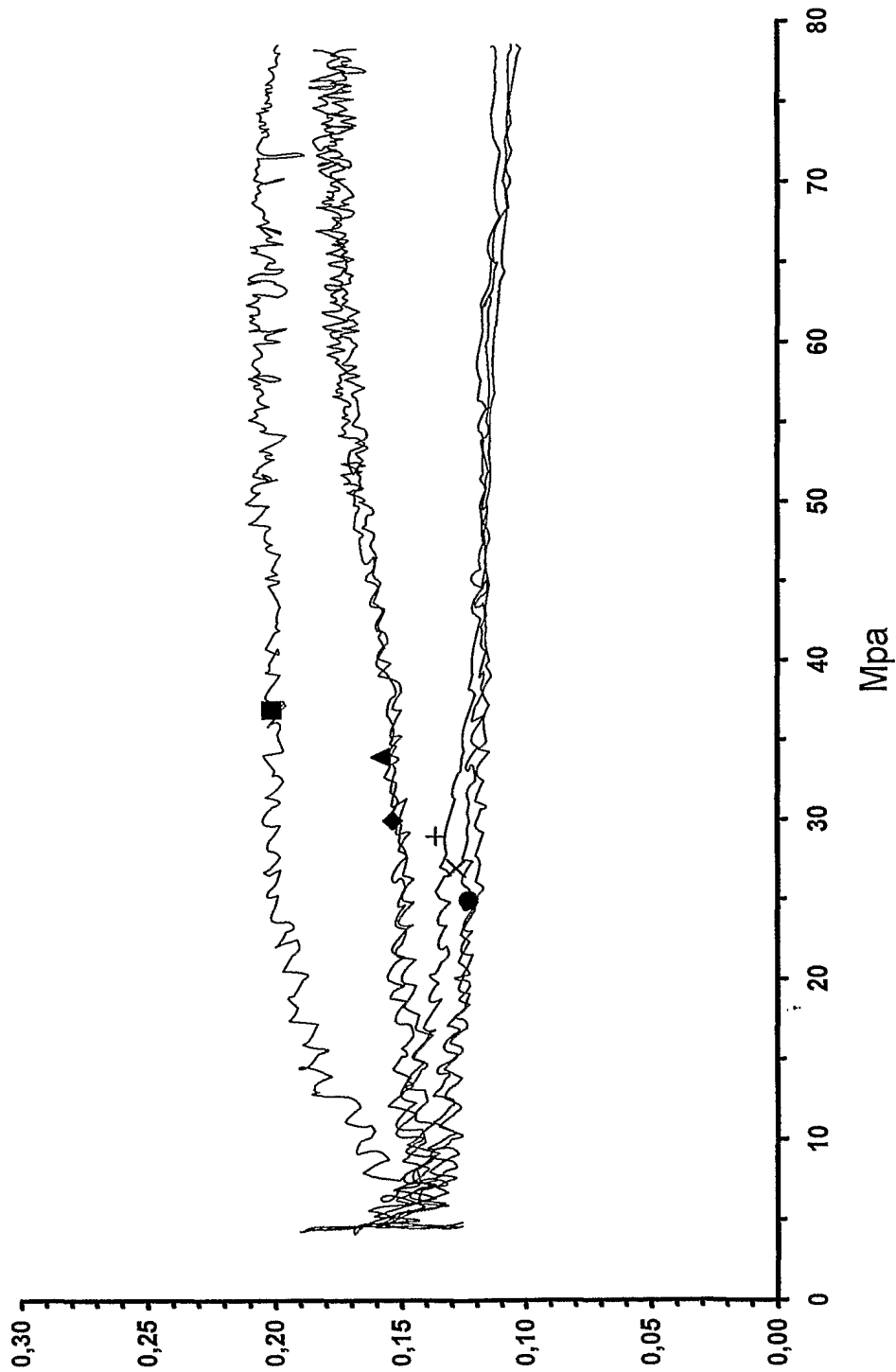


Figure 1

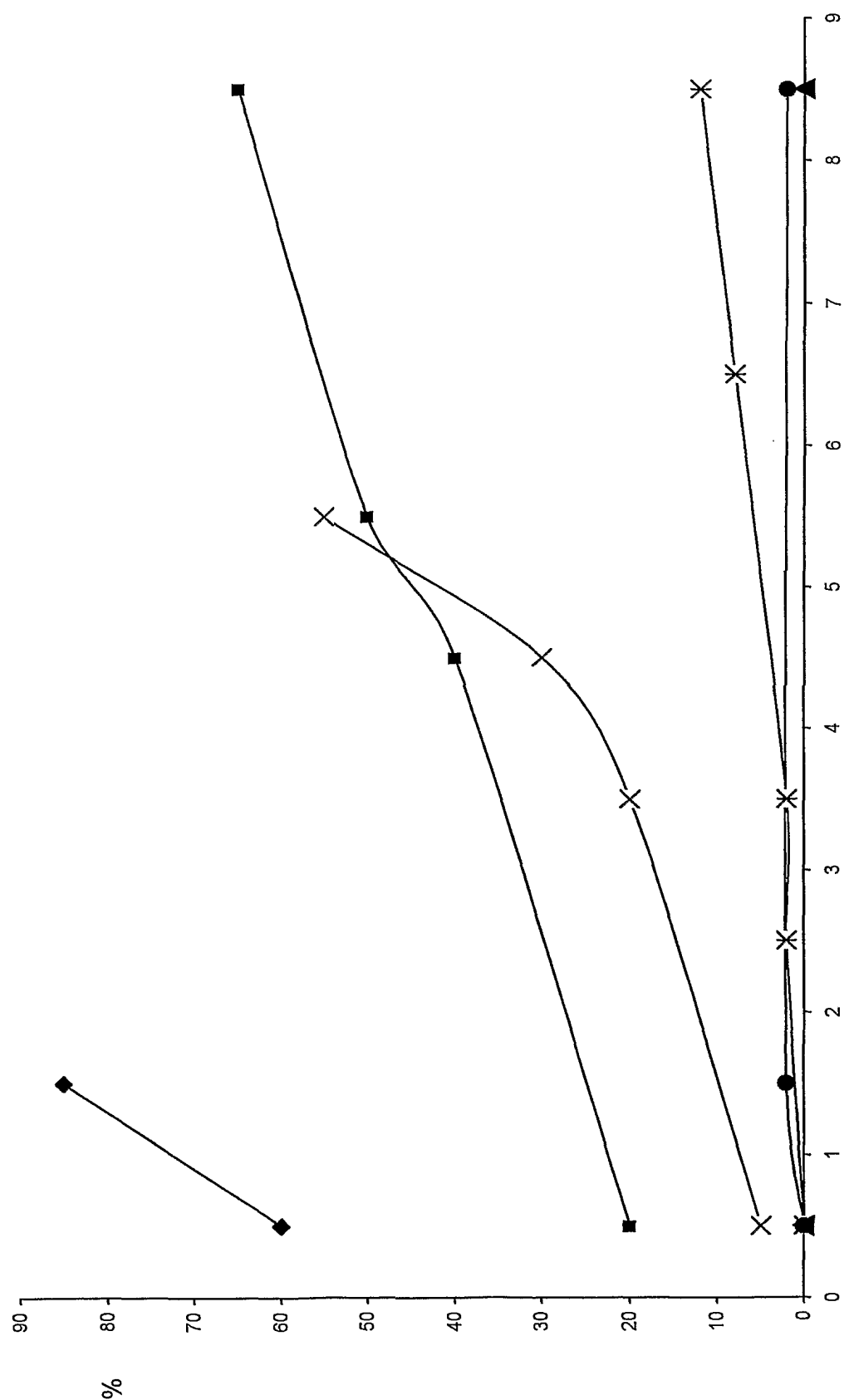


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/68 C25D11/34 C23C2/26 B21D22/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C25D B21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/15878 A (LORRAINE LAMINAGE ; PETITJEAN JACQUES (FR); BELLO ALAIN (FR); ROSSI AR) 23 March 2000 (2000-03-23)	14-17
A	page 3, line 13 - page 10, line 27; claims page 12, line 22 - line 27; examples	1-13
A	KUNDE N D ET AL: "Correlation of prephosphate treatment, surface friction and powdering of galvanneal during forming" SAE SPEC PUBL; SAE SPECIAL PUBLICATIONS; DEVELOPMENTS IN SHEET METAL STAMPING FEB 1998 SAE, WARRENDALE, PA, USA, vol. 1322, February 1998 (1998-02), pages 17-22, XP002290602 the whole document	1-13
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2005

Date of mailing of the international search report

25/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003208

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/097151 A (KAWASAKI STEEL CO ; FUJIMOTO KYOKO (JP); SATOH SUSUMU (JP); SHIMURA MA) 5 December 2002 (2002-12-05) & EP 1 391 530 A (JFE STEEL CORP) 25 February 2004 (2004-02-25) claims; table 2 -----	1-17
A	WO 01/51682 A (PETITJEAN JACQUES ; KLAM GENEVIEVE (FR); USINOR (FR)) 19 July 2001 (2001-07-19) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003208

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0015878	A	23-03-2000	FR 2783256 A1	17-03-2000
			AT 236279 T	15-04-2003
			BR 9913743 A	05-06-2001
			CA 2343016 A1	23-03-2000
			DE 69906555 D1	08-05-2003
			DE 69906555 T2	04-03-2004
			EP 1115914 A1	18-07-2001
			ES 2196847 T3	16-12-2003
			WO 0015878 A1	23-03-2000
			PT 1115914 T	29-08-2003
			US 6528182 B1	04-03-2003
WO 02097151	A	05-12-2002	CA 2411879 A1	04-12-2002
			CN 1443251 A	17-09-2003
			EP 1391530 A1	25-02-2004
			WO 02097151 A1	05-12-2002
			JP 2003049255 A	21-02-2003
			US 2003175549 A1	18-09-2003
EP 1391530	A	25-02-2004	CA 2411879 A1	04-12-2002
			EP 1391530 A1	25-02-2004
			US 2003175549 A1	18-09-2003
			CN 1443251 A	17-09-2003
			WO 02097151 A1	05-12-2002
			JP 2003049255 A	21-02-2003
WO 0151682	A	19-07-2001	FR 2803855 A1	20-07-2001
			AU 3185501 A	24-07-2001
			BR 0107593 A	26-11-2002
			CA 2397660 A1	19-07-2001
			EP 1252367 A1	30-10-2002
			WO 0151682 A1	19-07-2001
			US 2003070731 A1	17-04-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/003208

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C23C22/68 C25D11/34 C23C2/26 B21D22/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C C25D B21D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/15878 A (LORRAINE LAMINAGE ; PETITJEAN JACQUES (FR); BELLO ALAIN (FR); ROSSI AR) 23 mars 2000 (2000-03-23)	14-17
A	page 3, ligne 13 - page 10, ligne 27; revendications page 12, ligne 22 - ligne 27; exemples -----	1-13
A	KUNDE N D ET AL: "Correlation of prephosphate treatment, surface friction and powdering of galvanized during forming" SAE SPEC PUBL; SAE SPECIAL PUBLICATIONS; DEVELOPMENTS IN SHEET METAL STAMPING FEB 1998 SAE, WARRENDALE, PA, USA, vol. 1322, février 1998 (1998-02), pages 17-22, XP002290602 le document en entier ----- -/--	1-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/04/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mauger, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/003208

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 02/097151 A (KAWASAKI STEEL CO ; FUJIMOTO KYOKO (JP); SATOH SUSUMU (JP); SHIMURA MA) 5 décembre 2002 (2002-12-05) & EP 1 391 530 A (JFE STEEL CORP) 25 février 2004 (2004-02-25) revendications; tableau 2 -----	1-17
A	WO 01/51682 A (PETITJEAN JACQUES ; KLAM GENEVIEVE (FR); USINOR (FR)) 19 juillet 2001 (2001-07-19) le document en entier -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003208

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0015878	A	23-03-2000	FR 2783256 A1	17-03-2000
			AT 236279 T	15-04-2003
			BR 9913743 A	05-06-2001
			CA 2343016 A1	23-03-2000
			DE 69906555 D1	08-05-2003
			DE 69906555 T2	04-03-2004
			EP 1115914 A1	18-07-2001
			ES 2196847 T3	16-12-2003
			WO 0015878 A1	23-03-2000
			PT 1115914 T	29-08-2003
			US 6528182 B1	04-03-2003
WO 02097151	A	05-12-2002	CA 2411879 A1	04-12-2002
			CN 1443251 A	17-09-2003
			EP 1391530 A1	25-02-2004
			WO 02097151 A1	05-12-2002
			JP 2003049255 A	21-02-2003
			US 2003175549 A1	18-09-2003
EP 1391530	A	25-02-2004	CA 2411879 A1	04-12-2002
			EP 1391530 A1	25-02-2004
			US 2003175549 A1	18-09-2003
			CN 1443251 A	17-09-2003
			WO 02097151 A1	05-12-2002
			JP 2003049255 A	21-02-2003
WO 0151682	A	19-07-2001	FR 2803855 A1	20-07-2001
			AU 3185501 A	24-07-2001
			BR 0107593 A	26-11-2002
			CA 2397660 A1	19-07-2001
			EP 1252367 A1	30-10-2002
			WO 0151682 A1	19-07-2001
			US 2003070731 A1	17-04-2003